

УДК 54-414:[541.1'128+547.466.33]

НОВЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Н.В.Лакиза, Л.К.Неудачина, Ю.Г.Ятлук*, М.А.Багрецова, Ю.А.Скорик
Уральский государственный университет им. А.М.Горького
620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51

*Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 20
Ludmila.Neudachina@usu.ru

Поступила в редакцию 24 августа 2005 г.

Синтезировано 6 новых кремнийорганических сорбентов, содержащих в качестве функциональных групп хлор(I), первичные аминогруппы(IIa, IIIa), иминодиацетатные(IV), иминодипропионатные(IIб, IIIб, V) и фенилиминопропионатные(VI) группы. Полученные продукты охарактеризованы данными элементного анализа, ИК спектрами отражения и спектрами ПМР широких линий. Сравнительное изучение сорбционной способности показало, что наибольшей избирательностью к ионам меди(II) обладают иминодипропионатные(IIб, IIIб, V) и иминофенилпропионатный(VI) полисилоксаны. Сорбент VI извлекает ионы меди(II) при pH 6.5-8.0 (аммиачно-ацетатный буферный раствор) и может быть использован для концентрирования и выделения ионов меди(II) из разбавленных водных растворов в присутствии ионов других переходных металлов.

Лакиза Наталья Владимировна - аспирант химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького, ассистент кафедры аналитической химии УрГУ. Область научных интересов: аналитическое использование кремнийорганических сорбентов, изучение комплексообразования ионов металлов с органическими реагентами.

Автор 2 статей.

Неудачина Людмила Константиновна - зав. кафедрой аналитической химии Уральского государственного университета им. А.М. Горького, профессор, кандидат химических наук. Область научных интересов: комплексообразование ионов различных элементов с органическими и неорганическими лигандами, сорбционные свойства органических и неорганических ионообменных материалов и их применение в аналитических целях.

Автор 70 научных работ.

Ятлук Юрий Григорьевич - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН. Область научных интересов: органические комплексы титана, кремнийорганические соединения.

Автор 80 научных работ.

Скорик Юрий Андреевич - кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела перспективных материалов НИИ ФПМ Уральского государственного университета. Область научных интересов: комплексообразование ионов металлов с органическими лигандами, кремнийорганические сорбенты и сорбенты на основе хитозана.

Автор 50 научных работ.

Багрецова Мария Андреевна - студентка 5 курса химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. - Горького.

Хелатообразующие полимеры находят широкое применение при очистке сточных и природных вод, для извлечения и концентрирования в аналитической химии. В качестве хелатообразующих могут быть использованы сорбенты на основе органических полимеров, а также гибридные сорбенты с неорганической основой.

В настоящее время активные исследования ведутся в области получения полисилоксановых

полимеров, содержащих в своем составе различные лигандные системы. На поверхности полисилоксана можно закрепить различные хелатообразующие группировки. Среди таких группировок наибольший интерес представляют аминокислоты, так как они проявляют избирательность по отношению к ионам переходных металлов и образуют с ними прочные комплексы. В то же время известен ряд работ по исследованию

аналитических характеристик ариламиноперионовых кислот [1, 2] по отношению к ионам меди(II). Установлено, что определению меди не мешают многократные избытки ионов переходных, а также щелочных и щелочноземельных металлов. В связи с этим перспективным является синтез и изучение физико-химических свойств хелатообразующих сорбентов, содержащих различные аминокислотные группировки, закрепленные на полисилоксановой матрице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ был проведен на автоматическом анализаторе фирмы Perkin Elmer. Спектры ЯМР ^1H широких линий регистрировались на модернизированном спектрометре "BS-477" фирмы Tesla. Спектры ЯМР ^1H растворов снимали на установке ядерного магнитного резонанса "BRUKER DRX 400". ИК спектры сорбентов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре "Spectrum-One" фирмы Perkin Elmer в диапазоне частот 4000 – 370 см^{-1} в виде твердых порошков с использованием приставки диффузного отражения (DRA).

Для исследования селективности сорбции в раствор ацетатов с $C(\text{M}^{2+}) = 0.025 \text{ M}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ и Zn), $C(\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}) = 0.1 \text{ M}$ и $\text{pH} = 6.3$ объемом 25 мл добавляли 0.3 г сорбента, перемешивали и оставляли на 24 часа. После чего сорбент отфильтровывали, и содержание катионов металлов определяли в маточном растворе методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре Optima 4300 DV, относительная погрешность анализа не превышает 5 % отн. Количество сорбированных ионов рассчитывали по разнице концентраций исходного и конечного растворов.

Исходные растворы переходных металлов готовили растворением $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Концентрацию металлов определяли комплексонометрическим титрованием [3]. Растворы с меньшими концентрациями меди, кобальта и никеля готовили разбавлением исходных. 0.025%-ный раствор 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) готовили растворением точной навески препарата в 0.05 M растворе тетрабората натрия. Необходимое значение pH создавали аммиачным, ацетатным и аммиачно-ацетатным буферными растворами и контролировали на иономере И 130 со стеклянным (ЭСЛ – 43 - 07) и хлорсеребряным (ЭВЛ – 1МЗ.1) электродами.

Сорбцию ионов переходных металлов изучали в статическом режиме методом ограниченно-

го объема по следующей методике: 30 мг сорбента помещали в 50 мл раствора исследуемого металла ($1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) с определенным значением pH и оставляли при периодическом перемешивании в течение времени, необходимого для установления равновесия. Контроль за сорбцией осуществляли спектрофотометрически, определяя равновесную концентрацию ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} в водной фазе по реакции с ПАР [4].

Скорость достижения равновесия в системе «сорбент – раствор соли металла» изучали в статических условиях при постоянном перемешивании. Для этого 25 мг сорбента помещали в 50 мл раствора исследуемого металла ($1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) с оптимальным значением pH сорбции и оставляли при постоянном перемешивании. Через определенные промежутки времени в растворе определяли равновесную концентрацию ионов Me^{2+} .

Синтез 3-хлорпропилполисилоксана (сорбент I)

Смесь 1.67 г (0.008 моль) тетраэтоксисилана (ТЭС), 4.2 мл (0.104 моль) метанола, 0.8 г 3-хлорпропилтриметоксисилана и 0.3 мл 0.42 M хлороводородной кислоты выдерживали 72 ч при комнатной температуре ($\sim 20^\circ\text{C}$). Затем добавляли 0.5 мл хлороводородной кислоты той же концентрации и выдерживали 24 ч. Образовавшийся гель измельчали и сушили при 100°C до постоянной массы, после чего промывали водой и снова сушили.

Синтез аминополисилоксана (сорбент IIa) и дикарбоксиэтилированного аминополисилоксана (сорбент IIб) [5]

Смесь 60 мл (0.28 моль) ТЭС и 13.2 мл воды оставляли на ледяной бане на 5 мин, добавляли 33 мл (0.14 моль) γ -аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) и перемешивали до гомогенизации. Через несколько минут образовывался гель, который сушили 24 ч на воздухе и 2 ч при 100°C . Полученный субстрат измельчали и промывали водой до $\text{pH} \sim 7$ и снова сушили при 100°C до постоянной массы (сорбент IIa).

К 6 г предыдущего продукта добавляли 3.9 г (0.054 моль) акриловой кислоты и 40 мл воды. Смесь нагревали 8 ч с обратным холодильником. Сорбент отфильтровывали, промывали водой до $\text{pH} \sim 7$ и сушили при 80°C до постоянной массы (сорбент IIб).

Синтез аминосодержащего силикагеля (сорбент IIIa) и карбоксиэтиламиносиликагеля (сорбент IIIб) [5]

Смесь 0.7 мл АПТЭС (0.003 моль), 0.6 мл (0.015 моль) метанола и 0.06 мл (0.003 моль) воды выдерживали в течение 4 часов при комнатной тем-

пературе (~20°C). Затем добавляли 4 мл метанола и 2 г носителя (марки «силикагель для ТСХ, Чехословакия»), перемешивали и выдерживали на воздухе 2.5 ч, сушили при 120°C до постоянной массы (сорбент **IIIa**).

Смесь 3 г силикагеля, 1.4 мл (0.006 моль) АП-ТЭС и 20 мл дистиллированной воды выдерживали 1 ч. Затем прибавили 1.7 мл (0.024 моль) акриловой кислоты и нагревали 8 ч с обратным холодильником. Продукт промыли водой до нейтральной реакции и высушивали при 100°C до постоянной массы (сорбент **IIIб**).

Получение сорбента с иминодиацетатным лигандом (сорбент **IV**)

В 15 мл метанола растворяли 1.15 г (0.050 моль) натрия, добавляли 3.33 г (0.025 моль) иминодиуксусной кислоты и 50 мл диметилсульфоксида (ДМСО), после чего метанол отгоняли в вакууме до начала отгона ДМСО. К полученной смеси добавляли 0.75 г (0.005 моль) безводного иодида натрия, 1.5 г 3-хлорпропилсилоксана (содержащего 0.005 моль хлора) и выдерживали 72 ч при 100-110°C. Сорбент отфильтровывали и промывали на фильтре 50 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия, 20 мл воды, 10 мл метанола и сушили при 100°C до постоянной массы.

Получение сорбента с иминодипропионатным лигандом (сорбент **V**)

3.5 г (0.017 моль) иминодипропионата натрия растворяли в 34 мл ДМСО и добавляли 1 г 3-хлорпропилполисилоксана, после чего выдерживали 72 ч при 100-110°C. Полисилоксан отфильтровывали и промывали 40 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия, 20 мл воды, 10 мл метанола и сушили при 100°C до постоянной массы.

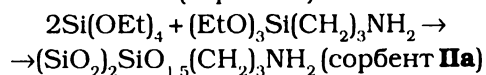
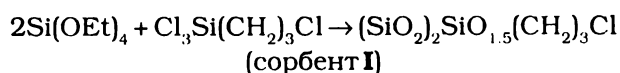
Получение сорбента с фенилиминопропионатным лигандом (сорбент **VI**)

Смесь 6 г (0.030 моль) этилового эфира в-анилинпропионовой кислоты, 2.2 г (0.015 моль) безводного иодида натрия и 5 г 3-хлорпропилполисилоксана выдерживали 72 ч при 100-110°C. После чего полисилоксан отфильтровывали и промывали на фильтре 100 мл воды, 200 мл 15%-ного раствора сульфита натрия, 200 мл воды и 10 мл метанола. Промытый сорбент высушивали при 100°C. Полученное вещество в течение 24 ч нагревали с 50 мл 5 М соляной кислоты, после чего отфильтровывали и промывали 200 мл 5%-ного раствора сульфита натрия и 400 мл воды, высушивали при 100°C до постоянной массы.

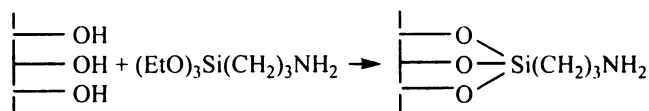
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хлор- и аминоксодержащие полисилоксаны были синтезированы реакцией сополиконденса-

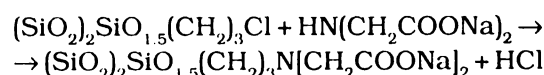
ции хлорпропилтрихлорсилана (или аминопропилтриэтоксисилана) с тетраэтоксисилоном:



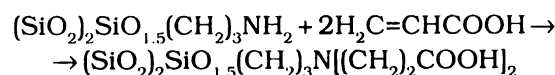
Аминосодержащий силикагель был получен путем модификации силикагеля (марки «силикагель для ТСХ, Чехословакия») аминопропилтриэтоксисилоном (сорбент **IIIa**):



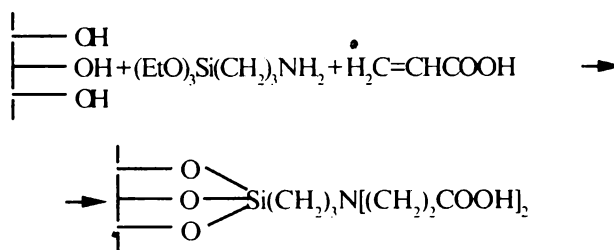
Сорбент с иммобилизованными группами иминодиуксусной кислоты был получен в ходе реакции хлорполисилоксана и иминодиацетата натрия в среде ДМСО в присутствии иодида натрия (сорбент **IV**):



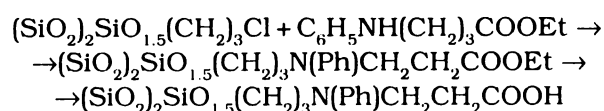
Полисилоксан с иминодипропионовым лигандом был синтезирован по той же методике, что и с иминодиацетатным, только без добавления иодида натрия (сорбент **V**), или по схеме (сорбент **IIб**):



Дикарбоксилированный силикагель (сорбент **IIб**) был получен по схеме:



Сорбент с группами фенилиминопропионовой кислоты (сорбент **VI**) был получен из 3-хлорпропилтриэтоксисилана и этилового эфира в-анилинпропионовой кислоты в присутствии иодида натрия без растворителя:



Состав всех сорбентов был охарактеризован данными элементного анализа.

ПМР-спектроскопия. Для сравнительной

оценки емкости сорбентов нами использована ПМР-спектроскопия широких линий. На рис. 1 приведены спектры протонного магнитного резонанса широких линий для силикагеля, полученного из ТЭС, полисилоксана, полученного из АПТЭС (сорбент **IIa**) и карбоксиэтилированного продукта (сорбент **IIб**).

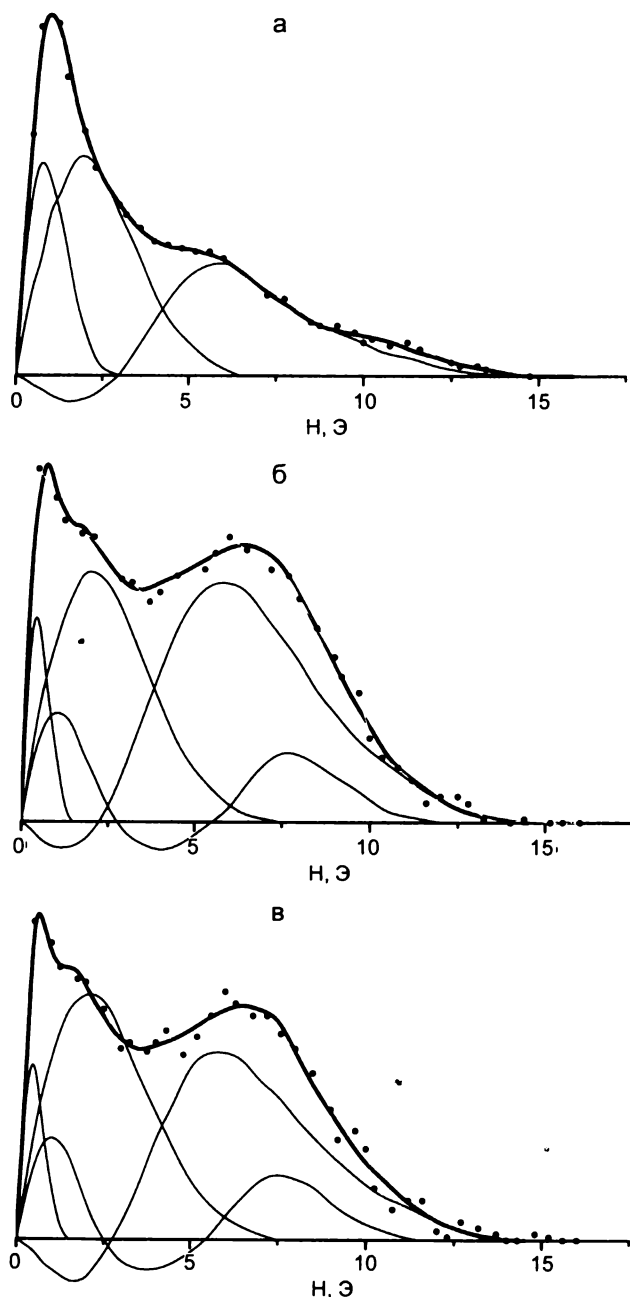


Рис.1. ПМР-спектры сорбентов SiO_2 (а), **IIa** (б), **IIб** (в)

Из данных видно, что во всех продуктах имеются гидроксильные группировки, трехспиновые системы типа $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и прочно связанная вода в различных соотношениях. Изменение количества систем типа $[\text{H}_3\text{O}^+]$ представляет наибольший интерес (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что содержание гидроксиль-

ных групп, способных к кислотной ионизации, для силикагеля выше, однако, его сорбционная емкость ниже, что свидетельствует о кислотно-координационном механизме фиксации катионов металлов, так как донорные атомы азота в силикагеле отсутствуют.

Таблица 1

Процентное соотношение протонов в сорбентах по данным ПМР широких линий

| Бета | SiO_2 | IIa | IIб | Отнесения |
|---------|----------------|------------|------------|---|
| 1.0-2.4 | 27.2 | 16.5 | 21.0 | SiOH , COOH , NH^+ |
| 0.4-1.0 | 4.8 | 0.6 | 0.6 | $-\text{OH}\cdots\text{O}<$ |
| 0.8-2.2 | 7.1 | 14.5 | 16.3 | $-\text{NH}_3^+$, OH^+ |
| 1.6-2.2 | 60.8 | 68.5 | 62.5 | H_2O , NH_2 |

Так же велико в силикагеле и содержание координированных гидроксидов, это, несомненно, обусловлено характером формирования сорбентов, поскольку иммобилизованные сорбенты, в отличие от силикагеля, формируются в щелочной среде.

Количество протонированных группировок ($-\text{NH}_3^+$, OH_3^+) в ряду $\text{SiO}_2 < 2\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_{1.5}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 < 2\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_{1.5}(\text{CH}_2)_3\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{COOH}]_2$ растет, что соответствует увеличению сорбционной емкости объектов. Содержание адсорбированной воды за вычетом содержания аминогрупп можно считать примерно постоянным.

ИК-спектроскопия. Спектры отражения сорбентов SiO_2 , **IIa** и **IIб** представлены на рис.2.

В спектрах наблюдаются асимметричные и симметричные валентные колебания связи N-H (3348 ; 3193 см^{-1} соответственно, **IIa**, **IIб**) и деформационные колебания тех же связей (1637 см^{-1} **IIa**). Отсутствие колебаний связей N-H для карбоксиэтилированного полимера подтверждает глубокую степень присоединения акриловой кислоты. В спектре **IIб** присутствует полоса поглощения при 1713 см^{-1} , характерная для кислотного карбоксила, интенсивная полоса при 1575 см^{-1} соответствует солевой карбоксильной группе. Наличие интенсивных полос поглощения вблизи 3300 см^{-1} для всех образцов свидетельствует о присутствии адсорбированной воды и гидроксильных групп. В образцах модифицированных силоксанов (**IIa**, **IIб**) наблюдаются также полосы поглощения в области 1400 - 1300 см^{-1} , характерные для алкановых фрагментов соединений.

Сорбция ионов переходных металлов.

Ионы переходных металлов обладают высоким сродством к лигандам, содержащим донорные атомы азота и кислорода. Поэтому возможна значительная сорбция этих ионов как на аминопропилированных носителях и на соответствующих

полисилоксанах, так и на карбоксиэтилированных образцах. Кроме того, нами было показано [2], что амнопропионатные лиганды проявляют высокую избирательность к ионам Cu^{2+} .

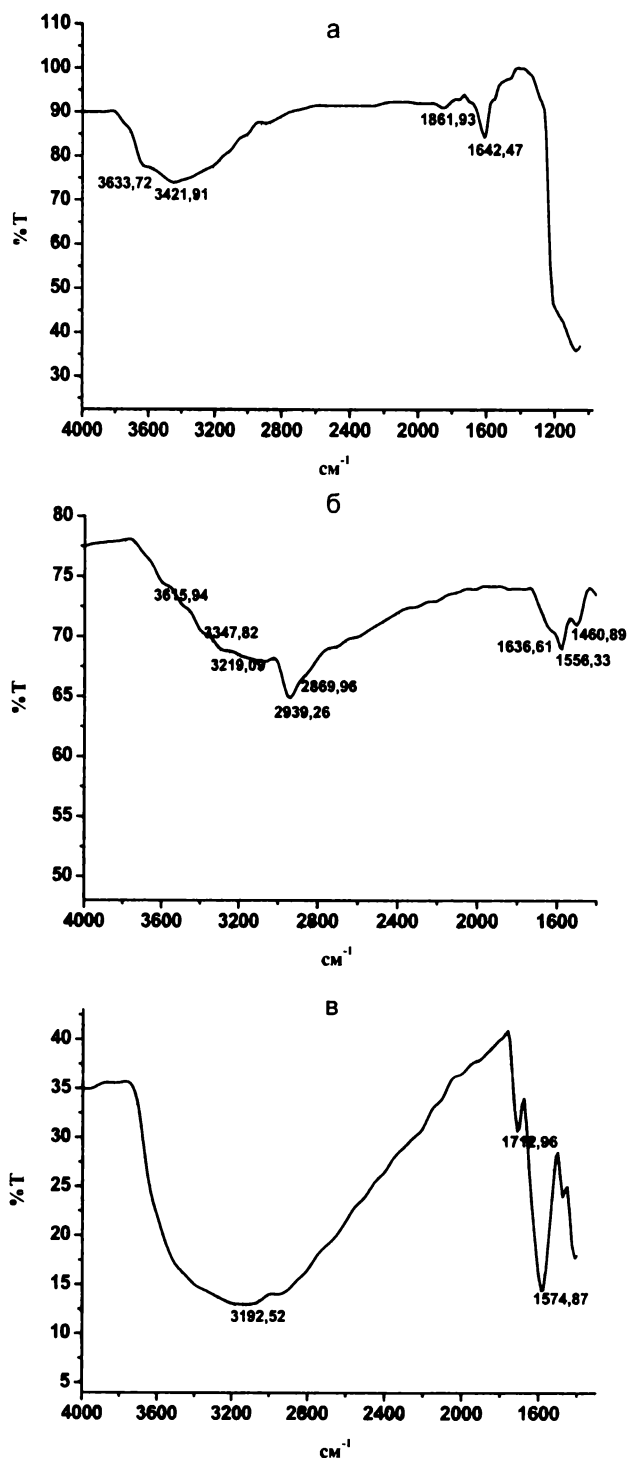
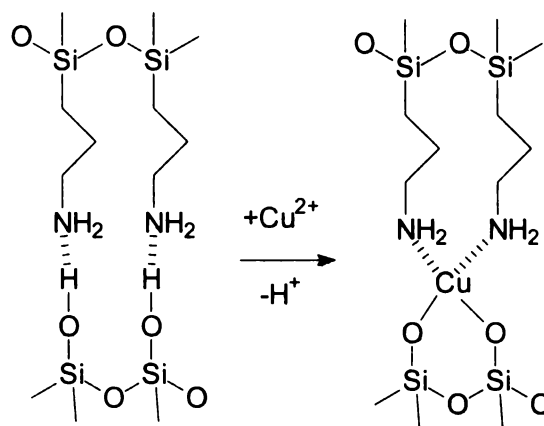
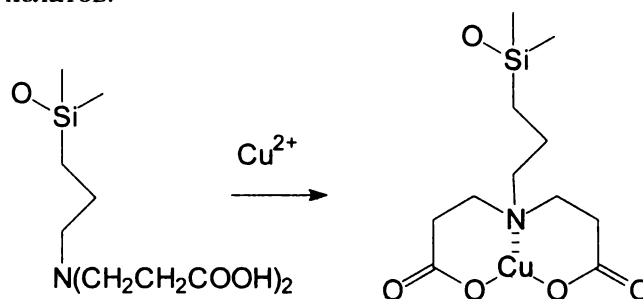


Рис.2. ИК-спектры сорбентов SiO_2 (а), IIa (б), IIб (в)

Связывание ионов металлов хлор- и аминосодержащими полисилоксанами и силикагелями обеспечивается наличием алкиламинных и остаточных силанольных групп (в случае хлора имеет место только силанольное связывание):



Связывание катионов металлов карбоксиалкиламиносиликагелями и полисилоксанами возможно путем образования соответствующих хелатов:



Результаты сорбции ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} при их совместном присутствии некоторыми из полученных сорбентов приведены в табл.2.

Для сорбентов, содержащих только первичные аминогруппы, ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} сорбируются примерно в равной степени, Co^{2+} и Ni^{2+} сорбируются незначительно. Избирательность сорбции можно выразить следующим рядом $\text{Co}^{2+} \sim \text{Ni}^{2+} \ll \text{Cu}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+}$. Для хлорпроизводных (соединений, в которых отсутствует азот) сорбция гораздо ниже. Для карбоксиэтилированных образцов увеличивается как суммарная сорбция ионов металлов, так и избирательность к ионам Cu^{2+} . Сорбционный ряд $\text{Co}^{2+} \sim \text{Ni}^{2+} \ll \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ соответствует известному ряду Ирвинга - Вильямса для *O,N*-лигандов. Для карбоксиметилированных сорбентов избирательность ниже.

Из представленных данных видно, что наибольшей обменной емкостью обладают аминокдипропионатные полисилоксаны, наибольшей избирательностью аминокдипропионатные полисилоксаны и аминокфенилпропионатный полисилоксан.

Таким образом, кремнийорганические сорбенты, содержащие аминокдипропиольные остатки, являются перспективными материалами для сорбции ионов переходных металлов. Карбокси-

этилирование аминопропильных сорбентов акриловой кислотой увеличивает селективность сорбции катионов меди.

Наибольшая селективность по отношению к ионам меди(II) наблюдается для сорбента с им-

мобилизованными группами фенилиминопропионовой кислоты (сорбент VI), поэтому он был выбран для более детального изучения сорбционных свойств.

Таблица 2

Сорбция (моль/г) ионов Cu (II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) полученными сорбентами

| Ион | Cl (сорбент I) | NH ₂ (сорбент IIa) | Силикагель (NH ₂) (сорбент IIIa) | N[(CH ₂) ₂ COOH] ₂ (сорбент IIb) | Силикагель N[(CH ₂) ₂ COOH] ₂ (сорбент IIIb) | N[CH ₂ COONa] ₂ (сорбент IV) | N[(CH ₂) ₂ COONa] ₂ (сорбент V) | N(Ph)(CH ₂) ₂ COOH (сорбент VI) |
|------------------|----------------|-------------------------------|--|--|--|--|---|--|
| Co ²⁺ | 0.0010 | 0.037 | 0.018 | 0.043 | 0.037 | 0.0015 | 0.0003 | 0.0028 |
| Ni ²⁺ | 0.0008 | 0.051 | 0.017 | 0.058 | 0.037 | 0.0038 | 0.0003 | 0.0025 |
| Cu ²⁺ | 0.0043 | 0.439 | 0.225 | 0.531 | 0.205 | 0.0402 | 0.0059 | 0.0218 |
| Zn ²⁺ | 0.0038 | 0.128 | 0.270 | 0.187 | 0.187 | 0.0065 | 0.0329 | 0.0083 |
| Σ _{Me} | 0.0099 | 0.660 | 0.530 | 0.81 | 0.470 | 0.0520 | 0.0394 | 0.0354 |

Кислотность среды определяет состояние и реакционную способность не только ионов металлов, но и функциональных групп реагентов, закрепленных на поверхности. Результаты изучения сорбции Cu²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺ на сорбенте VI в зависимости от кислотности аммиачно-ацетатного раствора модифицированным силикагелем приведены на рис.3. Оптимальные интервалы pH сорбции ионов меди(II), кобальта(II) и никеля(II) составляют 6.5 – 8.0, 6.0 – 7.0 и 4.0 – 5.0 соответственно.

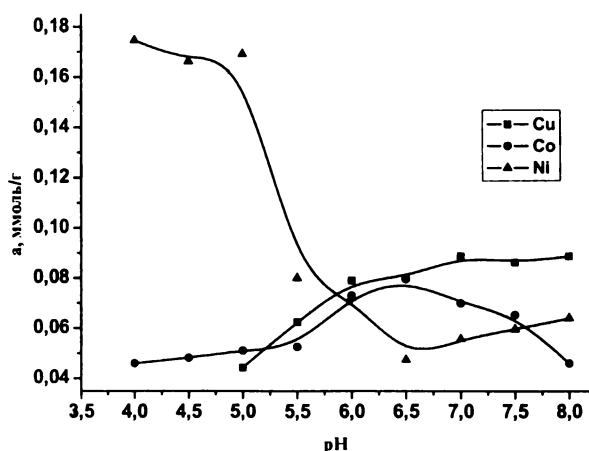


Рис.3. Зависимость сорбционной способности сорбента VI по отношению к ионам переходных металлов от pH аммиачно-ацетатного буферного раствора

Изотермы сорбции Cu²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺ представлены на рис.4. Анализ полученных зависимостей показывает, что изотермы сорбции имеют выпуклый характер. С увеличением концентрации ионов металлов сорбция возрастает, а затем

достигает насыщения. Выпуклый характер изотермы указывает на то, что извлечение металла из раствора происходит за счет хемосорбции, обусловленной процессами комплексообразования с привитым лигандом [6].

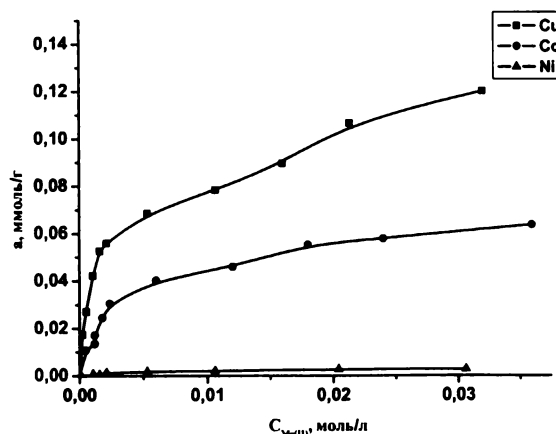


Рис.4. Изотермы сорбции ионов переходных металлов на сорбенте VI. pH: 7.0 (Cu²⁺), 6.5 (Co²⁺), 4.5 (Ni²⁺)

По характеру изотермы сорбции можно судить об аналитических характеристиках сорбента: чем выше сродство сорбента к металлу, тем полнее извлекаются ионы, и круче восходящая часть кривой. Видно, что степень сродства адсорбата к поверхности модифицированного кремнезема увеличивается в ряду: Ni(II) < Co(II) < Cu(II). Таким образом, наибольшее сродство к данным сорбентам проявляют ионы меди(II). Изотермы сорбции меди(II), кобальта(II) и никеля(II) могут быть отнесены к L₂-типу [6] и линеаризованы в координатах Ленгмюра ($r=0.991+0.997$). Константы сорбции (k) и a_{\max} (ммоль/г) соответственно равны: 310

и 0.127; 260 и 0.068; 290 и 0.003.

При сорбции из раствора молекулы среды (растворителя) также могут сорбироваться на поверхности сорбента и, следовательно, являются конкурентами молекул сорбтива. Кроме того, сорбция на границе раздела твердое тело/раствор всегда усложняется взаимодействием молекул сорбтива с молекулами среды [7]. Поэтому в данной работе была изучена сорбционная способность в зависимости от природы раствора. Использовали аммиачный, ацетатный и аммиачно-ацетатный буферные растворы. Результаты представлены на рис. 3, 5, 6. Обнаружено, что в аммиачно-ацетатном растворе сорбция максимальна для всех ионов металлов, по сравнению с другими исследуемыми растворами. Это объясняется тем, что в указанном буферном растворе образуются смешанные комплексы с дополнительными лигандами, характеризующиеся большей устойчивостью по сравнению с комплексами, образующимися в аммиачном и ацетатном растворах [8].

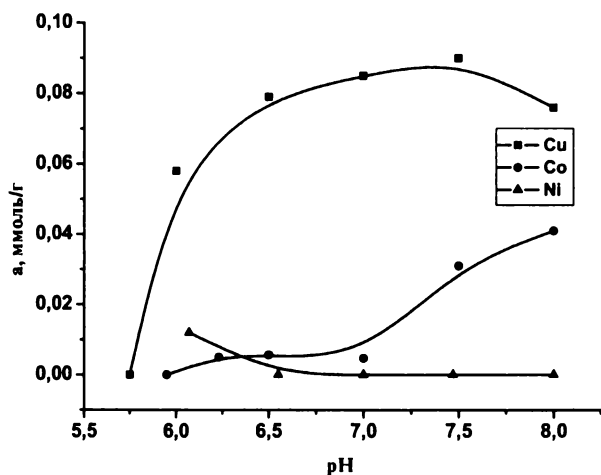


Рис. 5. Зависимость сорбционной способности сорбента VI по отношению к ионам переходных металлов от pH аммиачного буферного раствора

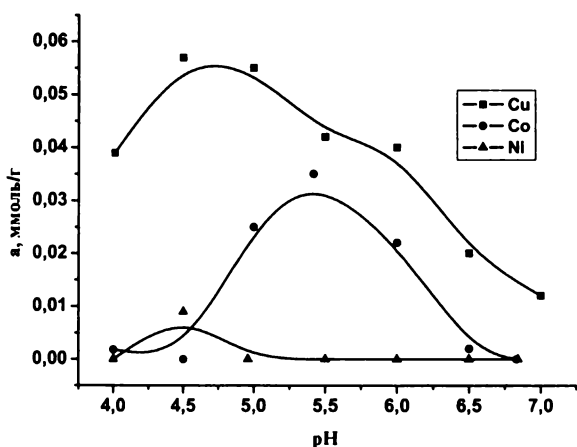


Рис. 6. Зависимость сорбционной способности сорбента VI по отношению к ионам переходных металлов от pH ацетатного буферного раствора

Оптимальная область pH сорбции ионов меди(II) и кобальта(II) из аммиачного буферного раствора смещена в более щелочную область по сравнению с аммиачно-ацетатным буферным раствором, а в ацетатном буферном растворе – в более кислую.

Изучение влияния продолжительности контакта фаз на полноту извлечения ионов металлов из раствора исследовали в статических условиях при постоянном перемешивании. На рис. 7 представлены интегральные кинетические кривые, из которых видно, что время достижения равновесия в системе «сорбент - раствор соли металла(II)» для сорбента VI составляет 120 минут для всех трех ионов.

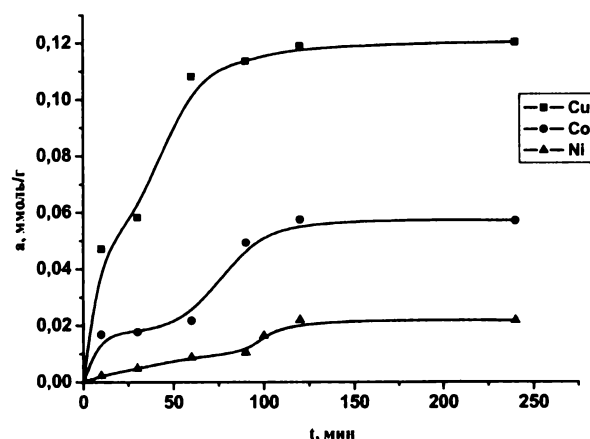


Рис. 7. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов переходных металлов на сорбенте VI. pH: 7.0 (Cu^{2+}), 6.5 (Co^{2+}), 4.5 (Ni^{2+})

Для определения стадии, лимитирующей скорость поглощения иона, данные были обработаны по методу Бойда [9]. Установлено, что сорбция ионов никеля определяется пленочной диффузией, а для ионов меди(II) наблюдается смешанно-диффузионный механизм сорбции. При обработке кинетической зависимости для ионов кобальта(II) не удалось определить скоростьопределяющую стадию сорбционного процесса.

Таким образом, в настоящей работе впервые синтезированы хелатные кремнийорганические сорбенты, содержащие модифицированные аминопропильные группы. Продукты были охарактеризованы данными элементного анализа, ПМР-спектрами широких линий и ИК-спектрами отражения. Проведено сравнительное исследование сорбционной емкости полученных сорбентов для ряда переходных металлов $\text{Co}^{2+} \sim \text{Ni}^{2+} = \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$. Показано, что наибольшей избирательностью по отношению к меди обладают сорбенты, содержащие карбоксиэтильные группы. Кремнийорга-

нический сорбент с фенилиминопропионатными группами (сорбент **VI**) может быть рекомендован для концентрирования и выделения ионов

меди(II) из разбавленных водных растворов в присутствии ионов других переходных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скорик Ю.А. Корреляционный анализ кислотно-основных и комплексообразующих свойств N,N-ди(2-карбокси-этил)-анилинов / Ю.А.Скорик, Л.К.Неудачина, А.А.Вшивков // Журн. общ. химии. 1999. Т.69. № 2. С.296-301.
2. Скорик Ю.А. О селективности анилиндипропионовых кислот к ионам меди(II). Синтез и кристаллическая структура $[\text{CuAdp}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Adp = анилин-N,N-ди-3-пропионат) / Ю.А.Скорик, Н.В.Подберезская, Г.В.Романенко и др. // Журн. неорг. химии. 2003. Т.48. № 2. С.250-256.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
4. Иванов А.В. Молекулярная абсорбционная спектроскопия комплексов 4-(2-пиридилазо)резорцина как альтернатива атомно-абсорбционной спектроскопии / А.В.Иванов, В.Н.Фигуровская, В.М.Иванов // Вестник Моск. Универс. Сер.2. Химия. 1992. Т.33. №. 6. С. 570-574.
5. Ятлук Ю.Г. Синтез и сорбционные свойства новых гибридных хелатообразующих сорбентов с функциональными группами в-аланина / Ю.Г.Ятлук, Д.В.Еремин, Л.К.Неудачина и др. // Изв. Академии наук. Сер. Химическая. 2004. № 12. С. 2620-2625.
6. Giles C.H. Studies in adsorption. Part XI. A system of Classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids/C.H.Giles, T.H.MacEwan, S.N. Nakhwa and al. // J. Am. Chem. Soc. 1960. № 10. P. 3973-3993.
7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. 512 с.
8. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
9. Reichenberg D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange / D. Reichenberg // J. Am. Chem. Soc. 1953. V.75. P.589-594.

* * * * *

NEW SILICOORGANIC SORBENTS FOR THE SORPTION OF THE METALS' CATIONS

N.V.Lakiza, L.K.Neudachina, Yu.G.Yatluk, Yu.A.Skorik, M.A.Bagretsova

Six new silicoorganic sorbents, which contents such functional groups as chlorine (I), primary aminogroups (IIa, IIIa), iminodiacetic (IV), iminodipropionic (IIb, IIIb, V) and pheniliminopropionic (VI) has been prepared. The elemental analysis, the IR and the PMR techniques has been used to characterize this products. The study of sorption ability demonstrates that siloxane polymers carrying iminodipropionic (IIb, IIIb, V) and pheniliminopropionic (VI) functional groups exhibit high elective affinity towards ions of copper(II). The sorbent **VI** extracts the ions Cu^{2+} at optimum conditions pH 6.5-8.0 (the ammonia-acetic buffer solution) and may be used for concentrating and extracting of the Cu^{2+} from the dilute water solutions in presence the other ions of the transition metals.